



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 02 MAI 2001

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04
Télécopie : 01 42 93 59 30
<http://www.inpi.fr>





26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

08 540 W / 260899

REMISE DES PIÈCES DATE 13 JUIL 2000 LIEU 75 INPI PARIS N° D'ENREGISTREMENT 0009222 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE 13 JUIL. 2000 PAR L'INPI		1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE L'OREAL - D.P.I Catherine RASSON 6 rue Bertrand Sincholle 92585 CLICHY CEDEX FRANCE	
Vos références pour ce dossier (facultatif) OA00192/CR			
Confirmation d'un dépôt par télécopie <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie			
2 NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale		N°	Date / /
ou demande de certificat d'utilité initiale		N°	Date / /
Transformation d'une demande de brevet européen		<input type="checkbox"/>	Date / /
Demande de brevet initiale		N°	Date / /
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) Nanoémulsion contenant des polymères non ioniques, et ses utilisations notamment dans les domaines cosmétique, dermatologique, pharmaceutique et/ou ophtalmologique			
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation Date / / N° Pays ou organisation Date / / N° Pays ou organisation Date / / N° <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
5 DEMANDEUR		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
Nom ou dénomination sociale		L'OREAL	
Prénoms			
Forme juridique		S.A	
N° SIREN			
Code APE-NAF			
Adresse	Rue	14 rue Royale	
	Code postal et ville	75008	PARIS
Pays		FRANCE	
Nationalité		française	
N° de téléphone (facultatif)		01 47 56 81 56	
N° de télécopie (facultatif)		01 47 56 73 88	
Adresse électronique (facultatif)			

**BREVET D'INVENTION
CERTIFICAT D'UTILITÉ**

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 2/2

REMISE DES PIÈCES DATE 13 JUIL 2000 LIEU 75 INPI PARIS N° D'ENREGISTREMENT 0009222 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		DB 540 W / 260899	
Vos références pour ce dossier : <i>(facultatif)</i>		OA00192/CR	
6 MANDATAIRE			
Nom		RASSON	
Prénom		Catherine	
Cabinet ou Société		L'OREAL	
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel			
Adresse	Rue	6 rue Bertrand Sincholle	
	Code postal et ville	92585	CLICHY CEDEX
N° de téléphone <i>(facultatif)</i>		01 47 56 81 56	
N° de télécopie <i>(facultatif)</i>		01 47 56 73 88	
Adresse électronique <i>(facultatif)</i>			
7 INVENTEUR (S)			
Les inventeurs sont les demandeurs		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée	
8 RAPPORT DE RECHERCHE		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance		Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non	
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt (joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence) :	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes			
10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) Le 13/7/00 Catherine RASSON		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI	



DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



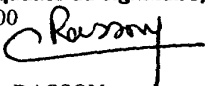
N° 11 235°02

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° ... / ...

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

08 113 W / 260899

Vos références pour ce dossier (facultatif)		OA00192/CR	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		000 92 22	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) Nanoémulsion contenant des polymères non ioniques, et ses utilisations notamment dans les domaines cosmétique, dermatologique, pharmaceutique et/ou ophtalmologique			
LE(S) DEMANDEUR(S) : L'OREAL 14 rue Royale 75008 PARIS FRANCE			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		L'ALLORET	
Prénoms		Florence	
Adresse	Rue	45 rue Boussingault	
	Code postal et ville	75013	PARIS
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		SONNEVILLE	
Prénoms		Odile	
Adresse	Rue	9 rue d'Alésia	
	Code postal et ville	75014	PARIS
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		SIMONNET	
Prénoms		Jean-Thierry	
Adresse	Rue	24 rue Léon Frot	
	Code postal et ville	75011	PARIS
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) Le 13/7/00  Catherine RASSON			

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.



La présente invention a trait à une nanoémulsion, comprenant au moins un lipide amphiphile non ionique et/ou anionique et au moins un polymère hydrosoluble neutre, ainsi qu'à l'utilisation de ladite nanoémulsion en application topique
 5 notamment dans les domaines cosmétique et dermatologique, et dans les domaines pharmaceutique et/ou ophtalmologique.

Les émulsions huile-dans-eau (H/E) sont bien connues dans le domaine de la cosmétique et de la dermatologie, notamment pour la préparation de produits
 10 cosmétiques tels que des laits, des crèmes, des toniques, des sérums, des eaux de toilette.

Les nanoémulsions sont des émulsions H/E caractérisées par une taille des globules huileux inférieure à 100 nm, les globules huileux étant stabilisés par une
 15 couronne de lipides amphiphiles pouvant éventuellement former une phase cristal liquide de type lamellaire, situés à l'interface huile/phase aqueuse. La transparence de ces émulsions provient de la petite taille des globules huileux, petite taille obtenue grâce à l'utilisation d'une énergie mécanique et notamment d'un homogénéisateur haute pression. Les nanoémulsions sont à différencier des
 20 microémulsions de par leur structure. En effet, les microémulsions sont des dispersions thermodynamiquement stables constituées de micelles de lipide(s) amphiphile(s) gonflées par de l'huile. De plus, les microémulsions ne nécessitent pas d'énergie mécanique importante pour être réalisées ; elles se forment spontanément par simple mise en contact des constituants. Les inconvénients
 25 majeurs des microémulsions sont liés à leur forte proportion en tensioactifs, conduisant à des intolérances et entraînant un toucher collant lors de l'application sur la peau. Par ailleurs, leur domaine de formulation est en général très étroit et leur stabilité en température très limitée.

Les nanoémulsions comprennent un ou plusieurs lipide(s) amphiphile(s). Par lipide amphiphile, on entend ici toutes molécules ayant une structure bipolaire, c'est-à-dire comportant au moins une partie hydrophobe et au moins une partie
 30 hydrophile et ayant la propriété de réduire la tension superficielle de l'eau ($\gamma < 55 \text{ mN/m}$) et de réduire la tension interfaciale entre l'eau et une phase huileuse.
 35 Les synonymes de lipide amphiphile sont par exemple : tensioactif, agent de surface, émulsionnant.

Les documents EP-A-728 460 et EP-A-780 114 décrivent des nanoémulsions à base de lipides amphiphiles non ioniques liquides ou de tensioactifs siliconés. Des
 40 nanoémulsions sont également décrites dans les documents FR-A-2,787,026, FR-A-2,787,027, FR-A-2,787,325, FR-A-2,787,326, FR-A-2,787,703, FR-A-2,787,728.

Pour que les nanoémulsions telles que décrites dans ces documents puissent être
 45 utilisées comme laits ou crèmes, et notamment dans le domaine du soin, il faut les rendre plus épaisses et donc augmenter leur viscosité. Il existe deux moyens pour augmenter la viscosité d'une nanoémulsion. Le premier moyen consiste à augmenter la fraction de la phase huileuse dispersée. En effet, à partir de 22 %

en poids de phase huileuse par rapport au poids total de la composition, on constate généralement que la viscosité augmente en fonction du taux d'huile. Cette méthode, décrite dans les demandes citées ci-dessus, permet d'obtenir des compositions épaisses, transparentes et stables. Toutefois, la contrainte d'une telle méthode d'épaississement des nanoémulsions est l'obligation d'avoir un taux d'huile élevé, ce qui n'est pas toujours souhaité car les formules obtenues sont plus riches (taux élevé de phase grasse) et la gamme de viscosité est plus étroite.

Le second moyen pour augmenter la viscosité d'une nanoémulsion consiste à ajouter à la nanoémulsion un polymère hydrosoluble qui, par gélification de la phase continue aqueuse, va augmenter la viscosité de l'ensemble, et ce, même avec de faibles taux d'huile. Dans les demandes citées ci-dessus, il est envisagé l'adjonction de polymères hydrosolubles tels que l'hydroxypropylcellulose, les dérivés d'algues, les gommes naturelles et les polymères synthétiques comme les polymères et copolymères d'acides carboxyvinyliques, par exemple les Carbopols qui sont des polymères anioniques. Malheureusement, l'addition de tels polymères affectent la transparence des produits obtenus ; ou alors pour garder la transparence, il faut mettre peu de polymère, ce qui limite leur effet d'épaississement de la composition.

Ainsi, il subsiste le besoin d'un système épaississant permettant d'épaissir de manière convenable une composition sous forme de nanoémulsion huile-dans-eau, sans influencer sur les propriétés cosmétiques desdites compositions, notamment sans influencer sur le caractère transparent de la nanoémulsion, et ce quel que soit le taux d'huile que l'on souhaite utiliser.

La demanderesse a découvert, de façon inattendue, que l'on pouvait épaissir les nanoémulsions, avec certains polymères non ioniques (neutres) hydrosolubles. Ces polymères sont hydrosolubles et totalement exempts de chaîne hydrophobe.

La présente invention a pour objet une nanoémulsion huile-dans-eau comportant une phase huileuse dispersée dans une phase aqueuse, dont les globules d'huile ont une taille moyenne en nombre inférieure à 100 nm, caractérisée en ce qu'elle comprend (i) au moins un lipide amphiphile choisi parmi les lipides amphiphiles non ioniques et les lipides amphiphiles anioniques, et (ii) au moins un polymère non ionique hydrosoluble choisi parmi les homopolymères et copolymères d'oxyde d'éthylène ; les alcools polyvinyliques ; les homopolymères et copolymères de vinylpyrrolidone ; les homopolymères et copolymères de vinylcaprolactame ; les homopolymères et copolymères de polyvinylméthyléther ; les homopolymères et copolymères acryliques neutres ; les alkyl-C₁-C₂-celluloses et leurs dérivés ; les alkyl-C₁-C₃-guar ou hydroxyalkyl-C₁-C₃-guar, et en ce que le rapport pondéral de la quantité de phase huileuse sur la quantité de lipide amphiphile va de 1,2 à 10, de préférence de 2 à 10, mieux de 2 à 6 et encore mieux de 3 à 6.

Ces polymères totalement compatibles avec les nanoémulsions permettent de les épaissir ou de les gélifier dans une large gamme de viscosités, même à faible taux d'huile, tout en maintenant une bonne transparence des nanoémulsions. Ils permettent d'augmenter la viscosité de la nanoémulsion d'au moins un facteur 5,

pour une concentration en polymère égale à 1 % en poids. Ils permettent d'obtenir des compositions transparentes et stables, constituant des laits ou des crèmes. On entend par « lait » ou « crème » des compositions ayant une viscosité allant de 1 à 200 Poises (soit 0,1 Pa.s à 20 Pa.s) mesurée à 25°C avec Rheomat RM 180 au mobile 3, 4 ou 5 (selon la gamme de viscosité), à 200 s⁻¹.

Un autre objet de l'invention est un procédé pour épaissir une nanoémulsion huile-dans-eau ayant des globules d'huile dont la taille moyenne en nombre est inférieure à 100 nm, consistant à ajouter à ladite nanoémulsion au moins un polymère non ionique hydrosoluble choisi parmi les homopolymères et copolymères d'oxyde d'éthylène ; les alcools polyvinyliques ; les homopolymères et copolymères de vinylpyrrolidone ; les homopolymères et copolymères de vinylcaprolactame ; les homopolymères et copolymères de polyvinylméthyléther ; les homopolymères et copolymères acryliques neutres ; les alkyl-C₁-C₂-celluloses et leurs dérivés ; les alkyl-C₁-C₃-guar ou hydroxyalkyl-C₁-C₃-guar.

Les nanoémulsions selon l'invention ont généralement un aspect transparent à bleuté. Leur transparence se mesure par un coefficient de transmittance à 600 nm allant de 10 à 90 % ou bien par une turbidité. La turbidité des compositions de l'invention va de 60 à 400 NTU et de préférence de 70 à 300 NTU, turbidité mesurée au turbidimètre portatif HACH - Modèle 2100 P à environ 25°C.

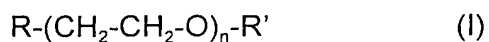
Les globules d'huile des nanoémulsions de l'invention ont une taille moyenne en nombre, inférieure à 100 nm et de préférence allant de 20 à 80 nm et plus préférentiellement de 40 à 60 nm. La diminution de la taille des globules permet de favoriser la pénétration des actifs dans les couches superficielles de la peau (effet véhicule).

Les nanoémulsions conformes à l'invention sont préparées de préférence à des températures allant de 4 à 45°C et sont ainsi compatibles avec des actifs thermosensibles.

Les polymères utilisés selon la présente invention sont hydrosolubles, c'est-à-dire solubles dans l'eau, et non ioniques c'est-à-dire neutres.

Les polymères neutres hydrosolubles utilisés selon l'invention sont choisis parmi les polymères décrits ci-dessous et leurs mélanges.

A) les homopolymères et copolymères d'oxyde d'éthylène, ayant une masse molaire égale ou supérieure à 10 000 g/mole et de préférence allant 10 000 g/mole à 10 000 000 g/mole. Il peuvent être choisis parmi :
(1) les poly-oxydes d'éthylène ayant la formule (I) suivante :



dans laquelle R est choisi parmi les groupes hydroxyle (OH), méthoxy (OCH₃) et amine (NH₂), R' est un groupe méthyl (CH₃) ou un hydrogène, et n est un nombre allant de 220 à 230 000.

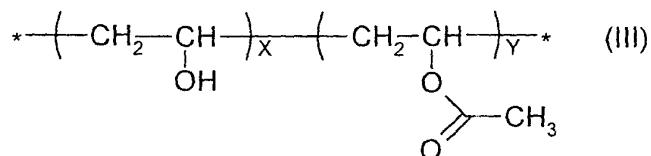
(2) les copolymères d'oxyde d'éthylène et d'un ou plusieurs monomères oxyalkylénés ayant la formule (II) suivante :



dans laquelle R et R' indépendamment l'un de l'autre sont un hydrogène ou un groupe alkyle comportant de 1 à 7 atomes de carbone, l'un au moins de R ou R' étant un groupe alkyle.

10 Parmi les homopolymères et copolymères d'oxyde d'éthylène, on peut citer notamment les produits commercialisés sous les dénominations Polyox Coagulant (masse molaire d'environ $5 \cdot 10^6$ g/mole) (nom CTFA : PEG-115M) et Polyox WSR N-60K CG (nom CTFA : PEG-45M) (masse molaire d'environ $2 \cdot 10^6$ g/mole) par la
15 société Amerchol, ainsi que le produit commercialisé sous la dénomination Carbowax 20M (nom CTFA : PEG-350) (masse molaire d'environ $2 \cdot 10^7$ g/mole) par la société Union Carbide.

20 B) les alcools polyvinyliques, notamment ceux ayant une masse molaire moyenne allant de 10 000 g/mole à 500 000 g/mole. Ce sont des composés représentés par la formule (III) suivante :

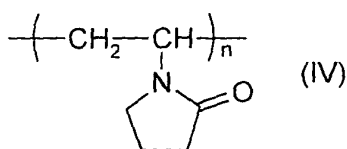


25 dans laquelle x est un nombre moyen exprimé en pourcentage allant de 70 à 100 ; y est un nombre moyen égal à 100 - x.

30 On peut citer par exemple les produits commercialisés sous les dénominations Airvols 103, 350, 203, 540, 714 et 603 par la société Air Products.

C) les homopolymères et copolymères de vinylpyrrolidone, notamment ceux ayant une masse molaire moyenne allant de 10 000 g/mole à 1 000 000 g/mole. Ils
35 peuvent être choisis parmi :

1) les polyvinylpyrrolidones ayant la formule (IV) suivante :



On peut citer par exemple les produits commercialisés sous les dénominations Polyclar V15 (masse molaire d'environ 8 000 g/mole), V30 (masse molaire d'environ 50 000 g/mole), V60 (masse molaire d'environ 400 000 g/mole), V90 (masse molaire d'environ 1 000 000 g/mole) et V120 (masse molaire d'environ 2 500 000 g/mole) par la société ISP.

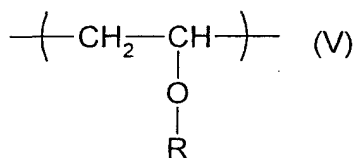
2) les copolymères de vinylpyrrolidone tels que :

(a) les copolymères de vinylpyrrolidone et d'acétate de vinyle, notamment le copolymère contenant 30% d'acétate de vinyle, commercialisé sous la dénomination PVP-VA 735 par la société ISP ;

(b) les copolymères de vinylpyrrolidone et de dérivés de vinylpyrrolidone à greffons butène comme le copolymère contenant 10 % de vinylpyrrolidone à greffons butène, commercialisé sous la dénomination Ganex (ou Antaron) P904 par la société ISP ;

(c) les copolymères de vinylpyrrolidone et d'anhydride maléique (nom CTFA : PVM/MA copolymer), tels que les produits commercialisés sous les dénominations Gantrez AN-119 (masse molaire d'environ 190 000 g/mole), AN-139 (masse molaire d'environ 950 000 g/mole), AN-149 (masse molaire d'environ 1 100 000 g/mole), AN-169 (masse molaire d'environ 1 700 000 g/mole) et AN-179 (masse molaire d'environ 2 000 000 g/mole) par la société ISP ;

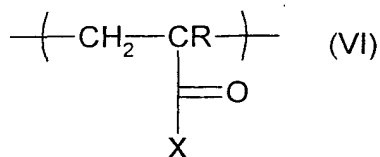
(d) les copolymères de la vinylpyrrolidone avec les polyvinylalkyléthers de formule (V) suivante :



dans laquelle R est choisi parmi les groupes alkyle contenant de 1 à 7 atomes de carbone. De préférence, R est un groupe méthyle ;

(e) les copolymères de vinylpyrrolidone et de N-vinyl lactames tel que le N-butyrolactame et le N-vinylcaprolactame ;

(f) les copolymères de la vinylpyrrolidone avec les dérivés acryliques neutres de formule (VI) suivante :

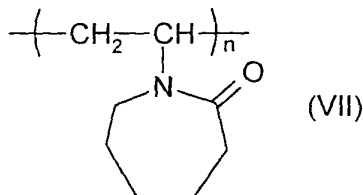


dans laquelle R est un hydrogène ou un groupe méthyl, et X est choisi parmi les groupes oxyde d'alkyle de type OR' où R' contient de 1 à 7 atomes de carbone ; oxyde d'alkyle hydroxylé et/ou aminé de type OR₁(OH)_n(NR₂R₃)_m où n et m sont des nombres allant de 0 à 10, R₁ est un groupe alkyle contenant de 1 à 7 atomes de carbone; R₂ et R₃ sont indépendamment l'hydrogène ou un groupe alkyle tel que la somme des atomes de carbone de R₂ et R₃ aille de 1 à 7 ; amine primaire,

secondaire ou tertiaire de type NR_2R_3 où R_2 et R_3 ont la signification indiquée ci-dessus.

- 5 D) les homopolymères et copolymères de vinylcaprolactame qui peuvent être choisis parmi :

1) les polyvinylcaprolactames qui ont la formule (VII) suivante :



10

2) les copolymères de vinylcaprolactames obtenus à partir de vinylcaprolactame et d'un ou plusieurs des monomères suivants :

- acétate de vinyle ;
- 15 - N-vinyl lactame tel que tel que le N-butyrolactame, le N-vinylcaprolactame et la N-vinylpyrrolidone ;
- anhydride maléique ;
- vinylalkyléthers de formule (V) indiquée ci-dessus ;
- dérivés acryliques neutres de formule (VI) indiquée ci-dessus.

20

Comme polymères et copolymères de ce type, on peut citer par exemple le produit commercialisé sous la dénomination Luviskol Plus par la société BASF et le produit commercialisé sous la dénomination H2OLD EP-1 par la société ISP.

25

~~E) les homopolymères et copolymères de polyvinylméthyléther qui peuvent être choisis parmi :~~

~~1) les polyvinylméthyléthers de formule (V) indiquée ci-dessus ;~~

- 30 2) les copolymères obtenus à partir de vinylméthyléther et d'un ou plusieurs des monomères suivants :

- vinylalkyléthers de formule (V) indiquée ci-dessus,
- acétate de vinyle ;
- N-vinyl lactame tel que le N-butyrolactame, le N-vinylcaprolactame et la N-
- 35 -vinylpyrrolidone ;
- anhydride maléique ;
- dérivés acryliques neutres de formule (VI) indiquée ci-dessus.

40 Comme polymères et copolymères de ce type, on peut citer par exemple les produits commercialisés sous les dénominations Gantrez (nom CTFA : PVM/MA copolymer), et particulièrement Gantrez AN-119 (masse molaire d'environ 190 000 g/mole), AN-139 (masse molaire d'environ 950 000 g/mole), AN-149

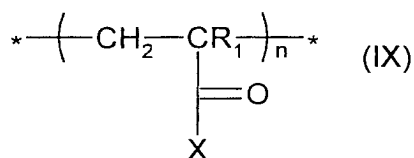
(Masse molaire $\approx 1\,100\,000$ g/mole), AN-169 (masse molaire d'environ $1\,700\,000$ g/mole) et AN-179 (masse molaire d'environ $2\,000\,000$ g/mole) par la société ISP.

5

F) les homopolymères et copolymères acryliques neutres, notamment ceux ayant une masse molaire allant de $10\,000$ g/mole à $5\,000\,000$ g/mole. Ils peuvent être choisis parmi :

10

1) les polymères acryliques hydrosolubles neutres ayant la formule (IX) suivante :



15

dans laquelle R_1 est un hydrogène ou un groupe méthyl, et X est choisi parmi (a) les groupes alkylaminés ou (b) les groupes oxydes d'alkyle hydroxylé et/ou aminé.

20

Les polymères avec des groupes (a) alkylaminés sont des composés de formule (IX) où $X = \text{NR}_2\text{R}_3$ tels que le polymère acrylique correspondant soit hydrosoluble, R_2 et R_3 étant indépendamment un hydrogène ou un groupe alkyle tel que la somme des atomes de carbone de R_2 et R_3 aille de 1 à 7. Comme polymères de ce type, on peut citer notamment les polyacrylamides où R_1 , R_2 et R_3 sont un hydrogène ; les polyméthylacrylamides où R_1 est un groupe méthyl et R_2 et R_3 sont un hydrogène ; les poly N-méthylacrylamides où R_1 et R_2 sont un hydrogène et R_3 est un groupe méthyl ; les poly N,N'-diméthylacrylamides où R_1 est un hydrogène et R_2 et R_3 sont un groupe méthyle ; les poly-N-éthylacrylamides où R_1 et R_2 sont un hydrogène et R_3 est un groupe éthyl ; les poly-N-isopropylacrylamides où R_1 et R_2 sont un hydrogène et R_3 est un groupe isopropyle.

25

30

Comme polymère de ce type, on peut citer le polyacrylamide commercialisé sous la dénomination Superfloc N300 LMW par la société Cytec.

35

Les polymères avec des groupes (b) oxydes d'alkyle hydroxylé et/ou aminé sont des composés de formule (IX) dans laquelle $X = \text{OR}_2(\text{OH})_n(\text{NR}_3\text{R}_4)_m$ où n et m sont des nombres allant de 0 à 10, R_2 est un groupe alkyle contenant de 1 à 7 atomes de carbone; R_3 et R_4 sont indépendamment l'hydrogène ou un groupe alkyle tel que la somme des atomes de carbone de R_3 et R_4 aille de 1 à 7, ces groupes étant tels que le dérivé acrylique correspondant soit hydrosoluble.

40

Comme polymère de ce type, on peut citer le polyméthacrylate de glycéryle, commercialisé sous la dénomination Lubrajel CG par la société Guardian.

2) les copolymères d'un dérivé acrylique hydrosoluble et neutre de formule (IX) tel précédemment décrit et d'un ou plusieurs monomère(s) neutre(s) suivants :

- acétate de vinyle ;

- N-vinyl lactame tel que le N-butyrolactame, le N-vinylcaprolactame et la N-vinylpyrrolidone ;
- anhydride maléique ;
- vinylalkyléthers de formule (V) indiquée ci-dessus ;
- 5 - dérivé acrylique neutre de formule (VI) indiquée ci-dessus.

10 G) les alkyl- C_1 - C_2 -celluloses et leurs dérivés neutres, notamment ceux ayant une masse molaire allant de 10 000 g/mole à 5 000 000 g/mole. Ils peuvent être notamment choisis parmi l'hydroxyéthylcellulose comme le produit commercialisé sous les dénominations Natrosols 250 LR et 250 HHR par la société Aqualon ; l'éthylhydroxyéthylcellulose comme les produits commercialisés sous les dénominations Elfacos CD 481 et CD 411 par la société Akzo Nobel ; la méthylcellulose et les methylhydroxyalkylcelluloses comme le produit commercialisé sous la dénomination Methocel A4C par la société Dow Chemical et les produits commercialisés sous les dénominations Benecel par la société Hercules.

20 H) les alkyl- C_1 - C_3 -guar ou hydroxyalkyl- C_1 - C_3 -guar, notamment ceux ayant une masse molaire allant de 10 000 g/mole à 5 000 000 g/mole. On peut citer en l'hydroxypropylguar comme le produit commercialisé sous la dénomination Jaguar HP-105 par la société Rhodia.

25 Selon l'invention, le ou les polymères non ioniques hydrosolubles peuvent représenter une quantité de 0,01 à 20 % en poids, de préférence de 0,05 à 10 % en poids et plus particulièrement de 0,1 à 5 % en poids par rapport au poids total de la composition.

30 Ces nanoémulsions comprennent au moins un lipide amphiphile choisi parmi les lipides amphiphiles non ioniques, les lipides amphiphiles anioniques tels que définis ci-dessus et leurs mélanges.

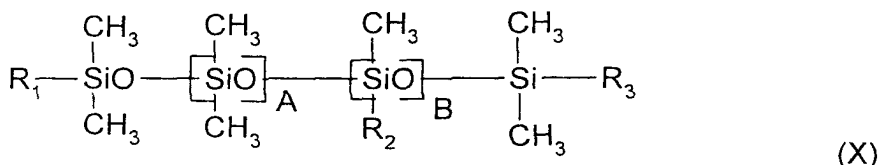
35 Les lipides amphiphiles non ioniques de l'invention sont préférentiellement choisis parmi :

- 1/ les tensioactifs siliconés,
- 2/ les lipides amphiphiles liquides à température inférieure ou égale à 45°C, choisis parmi les esters d'au moins un polyol d'au moins un acide gras comportant au moins une chaîne alkyle en C_8 - C_{22} , saturée ou non saturée, linéaire ou ramifiée, et notamment insaturée ou ramifiée, le polyol étant choisi dans le groupe formé par le polyéthylèneglycol comportant de 1 à 60 unités d'oxyde d'éthylène, le sorbitan, le glycérol pouvant comporter de 2 à 30 unités d'oxyde d'éthylène, les polyglycérols comportant de 2 à 15 unités de glycérol,
- 3/ les esters d'acide gras et de sucre et les éthers d'alcool gras et de sucre,
- 45 4/ les tensioactifs solides à une température inférieure ou égale à 45°C, choisis parmi les esters gras de glycérol, les esters gras de sorbitan et les esters gras de sorbitan oxyéthylénés, les éthers gras éthoxylés et les esters gras éthoxylés,
- 5/ Les copolymères blocs d'oxyde d'éthylène (A) et d'oxyde de propylène (B),

et les mélanges de ces tensioactifs.

- 1/ Les tensioactifs siliconés utilisables selon l'invention sont des composés siliconés comportant au moins une chaîne oxyéthylénée $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ et/ou oxypropylénée $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$. Comme tensioactifs siliconés pouvant être utilisés selon la présente invention, on peut citer ceux décrits dans les documents US-A-5,364,633 et US-A-5,411,744.

- De préférence, le tensioactif siliconé utilisé selon la présente invention est un composé de formule (X) :

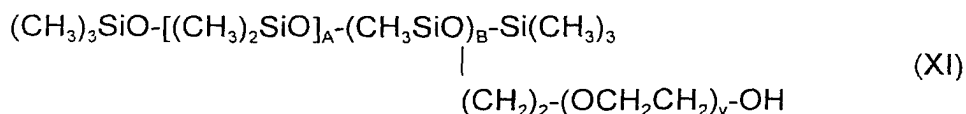


dans laquelle :

- R_1 , R_2 , R_3 , indépendamment les uns des autres, représentent un radical alkyle en C_1 - C_6 ou un radical $-(\text{CH}_2)_x-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_y-(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_z-\text{OR}_4$, au moins un radical R_1 , R_2 ou R_3 n'étant pas un radical alkyle ; R_4 étant un hydrogène, un radical alkyle ou un radical acyle ;
A est un nombre entier allant de 0 à 200 ;
B est un nombre entier allant de 0 à 50 ; à la condition que A et B ne soient pas égaux à zéro en même temps ;
x est un nombre entier allant de 1 à 6 ;
y est un nombre entier allant de 1 à 30 ;
z est un nombre entier allant de 0 à 5.

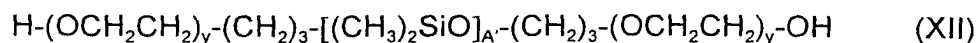
- Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, dans le composé de formule (X), le radical alkyle est un radical méthyle, x est un nombre entier allant de 2 à 6 et y est un nombre entier allant de 4 à 30.

- On peut citer, à titre d'exemple de tensioactifs siliconés de formule (X), les composés de formule (XI) :



dans laquelle A est un nombre entier allant de 20 à 105, B est un nombre entier allant de 2 à 10 et y est un nombre entier allant de 10 à 20.

- On peut également citer à titre d'exemple de tensioactifs siliconés de formule (X), les composés de formule (XII) :



dans laquelle A' et y sont des nombres entiers allant de 10 à 20.

On peut utiliser notamment comme tensioactifs siliconés, ceux commercialisés par la société Dow Corning sous les dénominations DC 5329, DC 7439-146, DC 2-5695 et Q4-3667. Les composés DC 5329, DC 7439-146, DC 2-5695 sont des composés de formule (XI) où respectivement A est 22, B est 2 et y est 12 ; A est 103, B est 10 et y est 12 ; A est 27, B est 3 et y est 12.

Le composé Q4-3667 est un composé de formule (XII) où A est 15 et y est 13.

2/ Les lipides amphiphiles liquides à température inférieure ou égale à 45°C peuvent être notamment choisis parmi :

- l'isostéarate de polyéthylèneglycol de poids molaire 400 (nom CTFA : PEG-8 Isostearate), vendu sous la dénomination Prisorine 3644 par la société UNICHEMA ;
- l'isostéarate de diglycéryle, vendu par la société SOLVAY ;
- le laurate de polyglycérol comportant 2 unités de glycérol (polyglyceryl-2 laurate), vendu sous la dénomination Diglycerin-monolaurate par la société SOLVAY ;
- l'oléate de sorbitan, vendu sous la dénomination SPAN 80 par la société ICI ;
- l'isostéarate de sorbitan, vendu sous la dénomination NIKKOL SI 10R par la société NIKKO ;
- le cocoate d' α -butylglucoside ou le caprate d' α -butylglucoside commercialisés par la société ULICE.

3/ Les esters d'acide gras et de sucre, utilisables comme lipides amphiphiles non ioniques dans la nanoémulsion selon l'invention sont de préférence solides à une température inférieure ou égale à 45°C et peuvent être choisis notamment dans le groupe comprenant les esters ou les mélanges d'esters d'acide gras en C₈-C₂₂ et de sucrose, de maltose, de glucose ou de fructose, et les esters ou les mélanges d'esters d'acide gras en C₁₄-C₂₂ et de méthylglucose.

~~Les acides gras en C₈-C₂₂ ou en C₁₄-C₂₂ formant le motif gras des esters utilisables dans la nanoémulsion de l'invention comportent une chaîne alkyle linéaire saturée ou non saturée, ayant respectivement de 8 à 22 ou de 14 à 22 atomes de carbone. Le motif gras des esters peut être notamment choisi parmi les stéarates, béhénates, arachidonates, palmitates, myristates, laurates, caprates et leurs mélanges. On utilise de préférence des stéarates.~~

On peut citer, à titre d'exemple d'esters ou de mélanges d'esters d'acide gras et de sucrose, de maltose, de glucose ou de fructose, le monostéarate de sucrose, le distéarate de sucrose, le tristéarate de sucrose et leurs mélanges, tels que les produits commercialisés par la société Croda sous la dénomination Crodesta F50, F70, F110, F160 ayant respectivement un HLB (Hydrophilic Lipophilic Balance) de 5, 7, 11 et 16 ; et à titre d'exemple d'esters ou de mélanges d'esters d'acide gras et de méthylglucose, le distéarate de méthyl glucose et de polyglycérol-3, vendu par la société Goldschmidt sous la dénomination de Tego-care 450. On peut citer

aussi les monoesters de glucose ou de maltose tels que l'o-hexadécanoyle-6-D-glucoside de méthyle et l'o-hexadécanoyle-6-D-maltoside.

5 Les éthers d'alcool gras et de sucre, utilisables comme lipides amphiphiles non ioniques dans la nanoémulsion selon l'invention sont solides à une température inférieure ou égale à 45°C et peuvent être choisis notamment dans le groupe comprenant les éthers ou mélanges d'éthers d'alcool gras en C₈-C₂₂ et de glucose, de maltose, de sucrose ou de fructose et les éthers ou mélanges d'éthers d'alcool gras en C₁₄-C₂₂ et de méthylglucose. Ce sont notamment des alkylpolyglucosides.

10 Les alcools gras en C₈-C₂₂ ou en C₁₄-C₂₂ formant le motif gras des éthers utilisables dans la nanoémulsion de l'invention comportent une chaîne alkyle linéaire saturée ou non saturée, ayant respectivement de 8 à 22 ou de 14 à 22 atomes de carbone. Le motif gras des éthers peut être notamment choisi parmi
15 les motifs décyle, cétyle, béhényle, arachidyle, stéaryle, palmityle, myristyle, lauryle, capryle, hexadécanoyle, et leurs mélanges tels que cétéaryle.

A titre d'exemple d'éthers d'alcool gras et de sucre, on peut citer les alkylpolyglucosides tels que le décylglucoside et le laurylglucoside commercialisés
20 par exemple par la société Henkel sous les dénominations respectives de Plantaren 2000 et Plantaren 1200, le cétostéarylglucoside éventuellement en mélange avec l'alcool cétostéarylique, commercialisé par exemple sous la dénomination Montanov 68 par la société Seppic, sous la dénomination Tego-care CG90 par la société Goldschmidt et sous la dénomination Emulgade KE3302 par
25 la société Henkel, ainsi que l'arachidylglucoside, par exemple sous la forme du mélange d'alcools arachidique et béhénique et d'arachidylglucoside, commercialisé sous la dénomination Montanov 202 par la société Seppic.

30 On utilise plus particulièrement comme lipide amphiphile non ionique de ce type, le monostéarate de sucrose, le distéarate de sucrose, le tristéarate de sucrose et leurs mélanges, le distéarate de méthyl glucose et de polyglycérol-3 et les alkylpolyglucosides.

35 4/ Les esters gras de glycérol, utilisables comme lipides amphiphiles non ioniques dans la nanoémulsion selon l'invention, solides à une température inférieure ou égale à 45°C, peuvent être choisis notamment dans le groupe comprenant les esters formés d'au moins un acide comportant une chaîne alkyle linéaire saturée, ayant de 16 à 22 atomes de carbone, et de 1 à 10 motifs glycérol. On peut utiliser un ou plusieurs de ces esters gras de glycérol dans la nanoémulsion de
40 l'invention.

Ces esters peuvent être notamment choisis parmi les stéarates, béhénates, arachidates, palmitates et leurs mélanges. On utilise de préférence des stéarates et palmitates.

45 On peut citer à titre d'exemple de tensioactif utilisable dans la nanoémulsion de l'invention, les monostéarate, distéarate, tristéarate et pentastéarate de décaglycérol (10 unités de glycérol) (noms CTFA : Polyglyceryl-10 stearate,

Polyglyceryl-10 distearate, Polyglyceryl-10 tristearate, Polyglyceryl-10 pentastearate) tels que les produits vendus sous les dénominations respectives Nikkol Decaglyn 1-S, 2-S, 3-S et 5-S par la société Nikko, et le monostéarate de diglycérol (nom CTFA : Polyglyceryl-2 stearate) tel que le produit vendu par la société Nikko sous la dénomination Nikkol DGMS.

Les esters gras de sorbitan, utilisables comme lipides amphiphiles non ioniques dans la nanoémulsion selon l'invention, solides à une température inférieure ou égale à 45°C, sont choisis notamment dans le groupe comprenant les esters d'acide gras en C₁₆-C₂₂ et de sorbitan et les esters d'acide gras en C₁₆-C₂₂ et de sorbitan oxyéthylénés. Ils sont formés d'au moins un acide gras comportant au moins une chaîne alkyle linéaire saturée, ayant respectivement de 16 à 22 atomes de carbone, et de sorbitol ou de sorbitol éthoxylé. Les esters oxyéthylénés comportent généralement de 1 à 100 unités d'oxyde d'éthylène et de préférence de 2 à 40 unités d'oxyde d'éthylène (OE).

Ces esters peuvent être notamment choisis parmi les stéarates, béhénates, arachidates, palmitates, et leurs mélanges. On utilise de préférence des stéarates et palmitates.

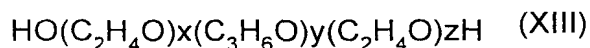
On peut citer à titre d'exemple d'ester gras de sorbitan et d'ester gras de sorbitan oxyéthyléné, utilisable dans la nanoémulsion de l'invention, le monostéarate de sorbitan (nom CTFA : Sorbitan stearate) vendu par la société ICI sous la dénomination Span 60, le monopalmitate de sorbitan (nom CTFA : Sorbitan palmitate) vendu par la société ICI sous la dénomination Span 40, le tristéarate de sorbitan 20 OE (nom CTFA : Polysorbate 65) vendu par la société ICI sous la dénomination Tween 65.

Les éthers gras éthoxylés solides à une température inférieure ou égale à 45°C, utilisables comme lipides amphiphiles non ioniques dans la nanoémulsion selon l'invention sont de préférence des éthers formés de 1 à 100 unités d'oxyde d'éthylène et d'au moins une chaîne d'alcool gras ayant de 16 à 22 atomes de carbone. La chaîne grasse des éthers peut être notamment choisie parmi les motifs béhényle, arachidyle, stéaryle, cétyle, et leurs mélanges tels que cétéaryle. A titre d'exemple d'éthers gras éthoxylés, on peut citer les éthers d'alcool béhénique comprenant 5, 10, 20 et 30 unités d'oxyde d'éthylène (noms CTFA : Beheneth-5, Beheneth-10, Beheneth-20, Beheneth-30), tels que les produits commercialisés sous les dénominations Nikkol BB5, BB10, BB20, BB30 par la société Nikko, et l'éther d'alcool stéarylique comprenant 2 unités d'oxyde d'éthylène (nom CTFA : Steareth-2), tel que le produit commercialisé sous la dénomination Brij 72 par la société ICI.

Les esters gras éthoxylés solides à une température inférieure ou égale à 45°C, utilisables comme lipides amphiphiles non ioniques dans la nanoémulsion selon l'invention sont des esters formés de 1 à 100 unités d'oxyde d'éthylène et d'au moins une chaîne d'acide gras comportant de 16 à 22 atomes de carbone. La chaîne grasse des esters peut être notamment choisie parmi les motifs stéarate, béhénate, arachidate, palmitate, et leurs mélanges. A titre d'exemple d'esters gras

éthoxylés, on peut citer l'ester d'acide stéarique comprenant 40 unités d'oxyde d'éthylène, tel que le produit commercialisé sous la dénomination Myrj 52 (nom CTFA : PEG-40 stearate) par la société ICI ainsi que l'ester d'acide béhénique comprenant 8 unités d'oxyde d'éthylène (nom CTFA : PEG-8 behenate), tel que le produit commercialisé sous la dénomination Compritol HD5 ATO par la société Gattefosse.

5/ Les copolymères blocs d'oxyde d'éthylène (A) et d'oxyde de propylène (B), utilisables comme lipides amphiphiles non ioniques dans la nanoémulsion selon l'invention peuvent être choisis notamment parmi les copolymères blocs de formule (XIII) :



dans laquelle x, y et z sont des nombres entiers tels que x+z va de 2 à 100 et y va de 14 à 60, et leurs mélanges, et plus particulièrement parmi les copolymères blocs de formule (V) ayant un HLB allant de 2 à 16.

Ces copolymères blocs peuvent être notamment choisis parmi les poloxamers et notamment parmi le Poloxamer 231 tel que le produit commercialisé par la société ICI sous la dénomination Pluronic L81 de formule (XIII) avec x=z=6, y=39 (HLB 2) ; le Poloxamer 282 tel que le produit commercialisé par la société ICI sous la dénomination Pluronic L92 de formule (XIII) avec x=z=10, y=47 (HLB 6) ; et le Poloxamer 124 tel que le produit commercialisé par la société ICI sous la dénomination Pluronic L44 de formule (XIII) avec x=z=11, y=21 (HLB 16).

Comme lipides amphiphiles non ioniques, on peut aussi citer les mélanges de tensioactifs non ioniques décrits dans le document EP-A-705593 incorporé ici pour référence.

Parmi les lipides amphiphiles non ioniques, on peut utiliser en particulier :

- l'isostéarate de PEG 400 ou PEG-8 Isostéarate (comportant 8 moles d'oxyde d'éthylène),
- l'isostéarate de diglycéryle,
- le monolaurate de polyglycérol comportant 2 unités de glycérol et les stéarates de polyglycérol comportant 10 unités de glycérol,
- l'oléate de sorbitan,
- l'isostéarate de sorbitan,

et leurs mélanges.

Les lipides amphiphiles anioniques utilisables dans les nanoémulsions de l'invention peuvent être choisis parmi :

- 1/ les esters mixtes d'acide gras ou d'alcool gras, d'acide carboxylique et de glycérol,
- 2/ les citrates d'alkyléther,

3/ les alkényl succinates choisis parmi les alkényl succinates alkoxylés, les alkényl succinates de glucose alkoxylés et les alkényl succinates de méthylglucose alkoxylés,

4/ les esters gras d'acide phosphoriques.

5

1/ Les esters mixtes d'acide gras ou d'alcool gras, d'acide carboxylique et de glycérol, utilisables comme lipides amphiphiles anioniques dans la nanoémulsion selon l'invention peuvent être choisis notamment dans le groupe comprenant les esters mixtes d'acide gras ou d'alcool gras ayant une chaîne alkyle comportant de 8 à 22 atomes de carbone, et d'alpha-hydroxyacide et/ou d'acide succinique, avec la glycérine. L'alpha-hydroxyacide peut être par exemple l'acide citrique, l'acide lactique, l'acide glycolique, l'acide malique et leurs mélanges.

10

La chaîne alkyle des acides ou alcools gras dont dérivent les esters mixtes utilisables dans la nanoémulsion de l'invention peut être linéaire ou ramifiée, saturée ou non saturée. Il peut s'agir notamment de chaînes stéarate, isostéarate, linoléate, oléate, béhénate, arachidonate, palmitate, myristate, laurate, caprate, isostéaryle, stéaryle, linoléyle, oléyle, béhényle, myristyle, lauryle, capryle et leurs mélanges.

20

On peut citer, à titre d'exemple d'esters mixtes utilisables dans la nanoémulsion de l'invention, l'ester mixte de glycérine et du mélange d'acides citrique, lactique, linoléique et oléique (nom CTFA : Glycerol citrate/lactate/linoleate/oleate) commercialisé par la société Hüls sous la dénomination Imwitor 375 ; l'ester mixte d'acide succinique et d'alcool isostéarylique avec la glycérine (nom CTFA : Isostéaryl diglycerol succinate) commercialisé par la société Hüls sous la dénomination Imwitor 780 K ; l'ester mixte d'acide citrique et d'acide stéarique avec la glycérine (nom CTFA : Glycerol stearate citrate) commercialisé par la société Hüls sous la dénomination Imwitor 370 ; l'ester mixte d'acide lactique et d'acide stéarique avec la glycérine (nom CTFA : Glycerol stearate lactate) commercialisé par la société Danisco sous la dénomination Lactodan B30 ou Rylo LA30.

25

30

2/ Les citrates d'alkyléther utilisables comme lipides amphiphiles anioniques dans la nanoémulsion selon l'invention peuvent être choisis notamment dans le groupe comprenant les monoesters, diesters ou triesters formés par l'acide citrique et au moins un alcool gras oxyéthyléné, comportant une chaîne alkyle linéaire ou ramifiée, saturée ou non saturée, ayant de 8 à 22 atomes de carbone, et comportant de 3 à 9 groupes éthoxylés, et leurs mélanges. On peut en effet utiliser un mélange d'un ou plusieurs de ces citrates dans la nanoémulsion de l'invention.

35

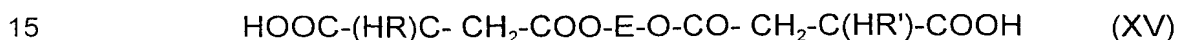
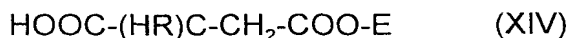
40

Ces citrates peuvent être par exemple choisis parmi les mono-, di- et tri-esters d'acide citrique et d'alcool laurique éthoxylé, comportant de 3 à 9 groupes éthoxylés, commercialisés par la société Witco sous la dénomination Witconol EC, en particulier le Witconol EC 2129 qui est majoritairement un dilaureth-9 citrate, et le Witconol EC 3129 qui est majoritairement un trilaureth-9 citrate.

45

Les citrates d'alkyléther, utilisés comme lipides amphiphiles anioniques sont de préférence employés sous forme neutralisée à un pH d'environ 7, l'agent de neutralisation étant choisi parmi les bases inorganiques telles que la soude, la potasse, l'ammoniac, et les bases organiques telles que la mono-, di- et tri-éthanolamine, l'aminométhylpropanediol-1,3, la N-méthylglucamine, les acides aminés basiques comme l'arginine et la lysine, et leurs mélanges.

3/ Les alkényl succinates utilisables comme lipides amphiphiles anioniques dans la nanoémulsion de l'invention sont notamment des dérivés éthoxylés et/ou propoxylés et ils sont de préférence choisis parmi les composés de formules (XIV) ou (XV) :



dans lesquelles :

- les radicaux R et R' sont choisis parmi les radicaux alcoylène, linéaires ou ramifiés, comportant de 6 à 22 atomes de carbone,
- E est choisi parmi les chaînes oxyéthylénées de formule $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n$ dans laquelle n va de 2 à 100, les chaînes oxypropylénées de formule $(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_n$ dans laquelle n' va de 2 à 100, les copolymères statistiques ou séquencés comprenant des chaînes oxyéthylénées de formule $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n$ et des chaînes oxypropylénées de formule $(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{n'}$ telles que la somme de n et n' va de 2 à 100, les groupements glucoses oxyéthylénés et/ou oxypropylénés comportant en moyenne de 4 à 100 motifs oxyéthylénés et/ou oxypropylénés répartis sur l'ensemble des fonctions hydroxyle, les groupements méthyl glucoses oxyéthylénés et/ou oxypropylénés comportant en moyenne de 4 à 100 motifs oxyéthylénés et/ou oxypropylénés répartis sur l'ensemble des fonctions hydroxyle.

Dans les formules (XIV) et (XV), n et n' sont des valeurs moyennes et ne sont donc pas forcément des entiers. On choisit avantageusement pour n une valeur allant de 5 à 60 et encore plus préférentiellement de 10 à 30.

Avantageusement, le radical R et/ou R' est choisi parmi les radicaux alcoylène linéaires comportant de 8 à 22 et de préférence de 14 à 22 atomes de carbone. Il peut s'agir par exemple du radical hexadécényl comportant 16 atomes de carbone ou du radical octadécényl comportant 18 atomes de carbone.

Les composés de formules (XIV) et (XV) décrits ci-dessus dans lesquels E est choisi parmi les chaînes oxyéthylénées, les chaînes oxypropylénées et les copolymères comprenant des chaînes oxyéthylénées et des chaînes oxypropylénées, peuvent être préparés conformément à la description qui est donnée dans les documents WO-A-94/00508, EP-A-107199 et GB-A-2131820 incorporés ici pour référence.

La fonction acide -COOH des lipides amphiphiles anioniques de formules (XIV) et (XV) se trouve en général dans la nanoémulsion de l'invention, sous forme neutralisée par un agent de neutralisation, l'agent de neutralisation étant choisi par exemple parmi les bases inorganiques telles que la soude, la potasse, l'ammoniac, et les bases organiques telles que la mono-, di- et tri-éthanolamine, l'aminométhylpropanediol-1,3, la N-méthyl-glucamine, les acides aminés basiques comme l'arginine et la lysine, et leurs mélanges.

A titre d'exemple de lipide amphiphile anionique de ce type, utilisable dans la nanoémulsion de l'invention, on peut citer l'hexadécényl succinate 18 OE (composé de formule XIV avec R=hexadécényl, $E=(C_2H_4O)_n$, $n=18$), l'hexadécényl succinate 45 OE (composé de formule XIV avec R=hexadécényl, $E=(C_2H_4O)_n$, $n=45$), le dihexadécényl succinate 18 OE (composé de formule XV avec R=R'=hexadécényl, $E=(C_2H_4O)_n$, $n=18$), le dihexadécényl succinate de glucose 10 OE (composé de formule XV avec R=R'=hexadécényl, E= glucose oxyéthyléné comportant 10 groupes oxyéthylénés), le dihexadécényl succinate de glucose 20 OE (composé de formule XV avec R=R'=hexadécényl, E=glucose oxyéthyléné comportant 20 groupes oxyéthylénés), le dioctadécényl-succinate de méthyl glucose 20 OE (composé de formule XV avec R=R'=octadécényl, E= méthyl glucose oxyéthyléné comportant 20 groupes oxyéthylénés), et leurs mélanges.

4/ Les esters gras d'acide phosphorique, et leurs dérivés oxyéthylénés, utilisables comme lipides amphiphiles anioniques dans la nanoémulsion selon l'invention peuvent être choisis notamment dans le groupe comprenant les esters formés d'acide phosphorique et d'au moins un alcool comportant une chaîne alkyle linéaire ou ramifiée, saturée ou non saturée, ayant de 8 à 22 atomes de carbone et les esters formés d'acide phosphorique et d'au moins un alcool éthoxylé, comportant une chaîne alkyle linéaire ou ramifiée, saturée ou non saturée, ayant de 8 à 22 atomes de carbone et comportant de 2 à 40 groupes oxyéthylénés, leurs sels et leurs mélanges. On peut en effet utiliser un mélange d'un ou plusieurs de ces esters d'acide phosphorique dans la nanoémulsion de l'invention.

Ces esters peuvent être notamment choisis parmi les esters d'acide phosphorique et d'alcools en C9-C15 ou leurs sels, tels que le sel de potassium d'alkyl-C9-15-phosphate commercialisé sous la dénomination Arlatone MAP par la société ICI ; les esters d'acide phosphorique et d'alcools stéarylique et/ou isostéarylique, tels que le phosphate d'alcools stéarylique/isostéarylique (nom CTFA : Octyldecyl phosphate), commercialisé sous la dénomination Hostaphat CG120 par la société Hoechst Celanese ; les esters d'acide phosphorique et d'alcool cétylique, et leurs dérivés oxyéthylénés, tels que le produit commercialisé sous la dénomination Crodafos CES (mélange d'alcool cétéarylique, de dicétyl phosphate et de ceteth-10 phosphate) par la société Croda ; les esters d'acide phosphorique et d'alcool tridécylique, et leurs dérivés oxyéthylénés, tels que le produit commercialisé sous la dénomination Crodafos T10 (nom CTFA : Trideceth-10 Phosphate) par la société Croda. Les dérivés oxyéthylénés d'acide phosphorique et d'alcool gras peuvent être préparés conformément à la description donnée dans la demande de brevet WO-A-96/14145 dont le contenu est incorporé à la présente demande par référence.

5 Ces esters gras d'acide phosphorique sont de préférence employés sous forme neutralisée à un pH d'environ 7, l'agent de neutralisation étant choisi parmi les bases inorganiques telles que la soude, la potasse, l'ammoniac, et les bases organiques telles que la mono-, di- et tri-éthanolamine, l'aminométhylpropanediol-1,3, la N-méthylglucamine, les acides aminés basiques comme l'arginine et la lysine, et leurs mélanges.

10 Selon son caractère plus hydrophile ou plus lipophile, le lipide amphiphile non ionique ou anionique peut être introduit dans la phase aqueuse ou dans la phase huileuse de la nanoémulsion. La quantité de lipide amphiphile va de 0,2 à 15 % en poids et de préférence de 1 à 10 % en poids par rapport au poids total de la nanoémulsion.

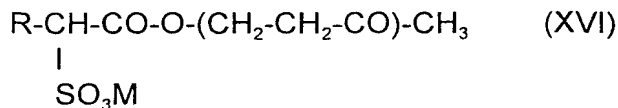
15 Le rapport en poids de la quantité de la phase huileuse sur la quantité de lipide amphiphile va de 1,2 à 10 et, de préférence, de 1,2 à 6. On entend ici par "quantité de phase huileuse" la quantité totale des constituants de cette phase sans inclure la quantité de lipide amphiphile.

20 Selon une forme particulière de réalisation de l'invention, la nanoémulsion de l'invention peut contenir en outre un ou plusieurs lipides amphiphiles ioniques (anioniques ou cationiques) additionnels. Leur ajout, comme additif, peut améliorer encore la stabilité de la dispersion. De préférence, les lipides anioniques additionnels peuvent être présents dans les nanoémulsions à base de lipides
25 neutres ou anioniques, et les lipides additionnels cationiques dans les nanoémulsions à base de lipides neutres.

Ainsi, les lipides amphiphiles anioniques additionnels pouvant être utilisés dans les nanoémulsions de l'invention sont choisis de préférence parmi :

- 30 - les sels alcalins du dicétyl- et du dimyristylphosphate ;
- les sels alcalins du cholestérol sulfate ;
- les sels alcalins du cholestérol phosphate ;
- les lipoaminoacides et leurs sels tels que les acylglutamates mono- et di-sodiques comme le sel disodique de l'acide N-stéaroyl L-glutamique
35 commercialisé sous la dénomination Acylglutamate HS21 par la société AJINOMOTO ;
- les sels de sodium de l'acide phosphatidique ;
- les phospholipides ;
- les dérivés alkylsulfoniques notamment de formule(XVI) :

40



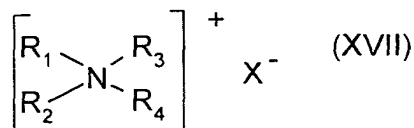
45 dans laquelle R représente des radicaux alkyle en C₁₆-C₂₂, en particulier les radicaux C₁₆H₃₃ et C₁₈H₃₇ pris en mélange ou séparément et M est un métal alcalin ou alcalino-terreux tel que le sodium ;
et leurs mélanges.

Les lipides amphiphiles cationiques pouvant être utilisés dans les nanoémulsions de l'invention sont choisis, de préférence, dans le groupe formé par les sels d'ammonium quaternaire, les amines grasses et leurs sels.

5

Les sels d'ammonium quaternaires sont par exemple :

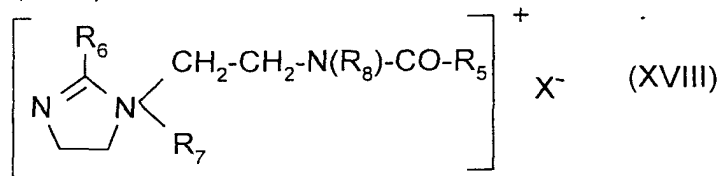
- ceux qui présentent la formule générale (XVII) suivante :



10 dans laquelle les radicaux R_1 à R_4 , qui peuvent être identiques ou différents, représentent un radical aliphatique, linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 30 atomes de carbone, ou un radical aromatique tel que aryle ou alkylaryle. Les radicaux aliphatiques peuvent comporter des hétéroatomes tels que notamment l'oxygène, l'azote, le soufre, les halogènes. Les radicaux aliphatiques sont par exemple choisis parmi les radicaux alkyle, alcoxy, polyoxyalkylène(C_2 - C_6),
15 alkylamide, alkyl(C_{12} - C_{22})amido alkyle(C_2 - C_6), alkyl(C_{12} - C_{22})acétate, hydroxyalkyle, comportant environ de 1 à 30 atomes de carbone; X est un anion choisi dans le groupe des halogénures, phosphates, acétates, lactates, alkyl(C_2 - C_6)sulfates, alkyl-ou-alkylarylsulfonates,

20

- les sels d'ammonium quaternaire de l'imidazolinium, comme par exemple celui de formule (XVIII) suivante :



25

dans laquelle R_5 représente un radical alcényle ou alkyle comportant de 8 à 30 atomes de carbone par exemple dérivés des acides gras du suif, R_6 représente un ~~atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1 - C_4 ou un radical alcényle ou alkyle~~ comportant de 8 à 30 atomes de carbone, R_7 représente un radical alkyle en C_1 - C_4 , R_8 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1 - C_4 , X est un anion choisi dans le groupe des halogénures, phosphates, acétates, lactates, alkylsulfates, alkyl-ou-alkylarylsulfonates. De préférence, R_5 et R_6 désignent un
30 mélange de radicaux alcényle ou alkyle comportant de 12 à 21 atomes de carbone par exemple dérivés des acides gras du suif, R_7 désigne méthyle, R_8 désigne hydrogène. Un tel produit est par exemple commercialisé sous la dénomination «REWOQUAT W 75» par la société REWO,

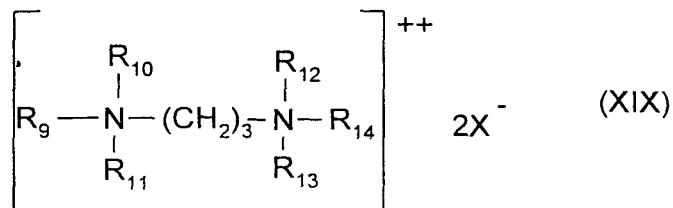
35

Parmi les sels d'ammonium quaternaire de formule (XVII), on préfère, d'une part, les chlorures de tétraalkylammonium comme par exemple les chlorures de dialkyl-diméthylammonium ou d'alkyltriméthylammonium, dans lesquels le radical alkyl comporte environ de 12 à 22 atomes de carbone, en particulier les chlorures de béhényltriméthylammonium, de distéaryldiméthylammonium, de cétyltriméthyl-

ammonium, de benzyl diméthyl stéaryl ammonium ou encore, d'autre part, le chlorure de stéaramidopropyldiméthyl (myristyl acétate) ammonium commercialisé sous la dénomination «CERAPHYL 70» par la société VAN DYK. Le chlorure de béhényltriméthylammonium est le sel d'ammonium quaternaire le plus particulièrement préféré.

5

- les sels de diammonium quaternaire de formule (XIX) :



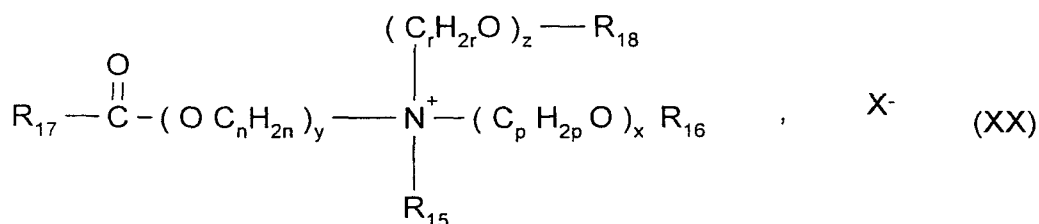
dans laquelle R_9 désigne un radical aliphatique comportant environ de 16 à 30 atomes de carbone, R_{10} , R_{11} , R_{12} , R_{13} et R_{14} , identiques ou différents sont choisis parmi l'hydrogène ou un radical alkyle comportant de 1 à 4 atomes de carbone, et X est un anion choisi dans le groupe des halogénures, acétates, phosphates, nitrates et méthylsulfates. De tels sels de diammonium quaternaire comprennent notamment le dichlorure de propanesuif diammonium.

15

- les sels d'ammonium quaternaire contenant au moins une fonction ester

Les sels d'ammonium quaternaire contenant au moins une fonction ester utilisables selon l'invention sont par exemple ceux de formule (XX) suivante :

20



dans laquelle :

- R_{15} est choisi parmi les radicaux alkyles en C_1 - C_6 et les radicaux hydroxyalkyles ou dihydroxyalkyles en C_1 - C_6 ;
- R_{16} est choisi parmi :

25

- le radical $R_{19} - \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} -$

- les radicaux R_{20} hydrocarbonés en C_1 - C_{22} linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés,

- l'atome d'hydrogène,

30

- R_{18} est choisi parmi :

- le radical $R_{21} - \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} -$

- les radicaux R_{22} hydrocarbonés en C_1 - C_6 linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés,

- l'atome d'hydrogène,
- R_{17} , R_{19} et R_{21} , identiques ou différents, sont choisis parmi les radicaux hydrocarbonés en C_7-C_{21} , linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés ;
- n , p et r , identiques ou différents, sont des entiers valant de 2 à 6 ;
- 5 - y est un entier valant de 1 à 10 ;
- x et z , identiques ou différents, sont des entiers valant de 0 à 10 ;
- X^- est un anion simple ou complexe, organique ou inorganique ;

10 sous réserve que la somme $x + y + z$ vaut de 1 à 15, que lorsque x vaut 0 alors R_{16} désigne R_{20} et que lorsque z vaut 0 alors R_{18} désigne R_{22} .

Les radicaux alkyles R_{15} peuvent être linéaires ou ramifiés et plus particulièrement linéaires.

- 15 De préférence R_{15} désigne un radical méthyle, éthyle, hydroxyéthyle ou dihydroxypropyle et plus particulièrement un radical méthyle ou éthyle.

Avantageusement, la somme $x + y + z$ vaut de 1 à 10.

- 20 Lorsque R_{16} est un radical R_{20} hydrocarboné, il peut être long et avoir de 12 à 22 atomes de carbone ou court et avoir de 1 à 3 atomes de carbone.

Lorsque R_{18} est un radical R_{22} hydrocarboné, il a de préférence 1 à 3 atomes de carbone.

- 25 Avantageusement, R_{17} , R_{19} et R_{21} , identiques ou différents, sont choisis parmi les radicaux hydrocarbonés en $C_{11}-C_{21}$, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, et plus particulièrement parmi les radicaux alkyle et alcényle en $C_{11}-C_{21}$, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés.

- 30 De préférence, x et z , identiques ou différents, valent 0 ou 1.
Avantageusement, y est égal à 1.
De préférence, n , p et r , identiques ou différents, valent 2 ou 3 et encore plus particulièrement sont égaux à 2.

- 35 Dans la formule (XX), l'anion est de préférence un halogénure (chlorure, bromure ou iode) ou un alkylsulfate plus particulièrement méthylsulfate. On peut cependant utiliser le méthanesulfonate, le phosphate, le nitrate, le tosylate, un anion dérivé d'acide organique tel que l'acétate ou le lactate ou tout autre anion compatible avec l'ammonium à fonction ester. L'anion X^- est encore plus
40 particulièrement le chlorure ou le méthylsulfate.

On utilise plus particulièrement les sels d'ammonium de formule (XX) dans laquelle :

- 45 - R_{15} désigne un radical méthyle ou éthyle,
- x et y sont égaux à 1 ;
- z est égal à 0 ou 1 ;
- n , p et r sont égaux à 2 ;
- R_{16} est choisi parmi :

- le radical $R_{19}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$
- les radicaux méthyle, éthyle ou hydrocarbonés en C₁₄-C₂₂
- l'atome d'hydrogène ;
- R₁₈ est choisi parmi :

- le radical $R_{21}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$
- l'atome d'hydrogène ;

R₁₇, R₁₉ et R₂₁, identiques ou différents, sont choisis parmi les radicaux hydrocarbonés en C₁₃-C₁₇, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés et de préférence parmi les radicaux alkyles et alcényle en C₁₃-C₁₇, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés.

Avantageusement, les radicaux hydrocarbonés sont linéaires.

On peut citer par exemple comme composés de formule (XX) les sels (chlorure ou méthylsulfate notamment) de diacyloxyéthyl diméthyl ammonium, de diacyloxyéthyl hydroxyéthyl méthyl ammonium, de monoacyloxyéthyl dihydroxyéthyl méthyl ammonium, de triacyloxyéthyl méthyl ammonium, de monoacyloxyéthyl hydroxyéthyl diméthyl ammonium et leurs mélanges. Les radicaux acyles ont de préférence 14 à 18 atomes de carbone et proviennent plus particulièrement d'une huile végétale comme l'huile de palme ou de tournesol. Lorsque le composé contient plusieurs radicaux acyles, ces derniers peuvent être identiques ou différents. Ces produits sont obtenus par exemple par estérification directe de la triéthanolamine, de la triisopropanolamine, d'alkyldiéthanolamine ou d'alkyldiiso-propanolamine éventuellement oxyalkylénées sur des acides gras ou sur des mélanges d'acides gras d'origine végétale ou animale ou par transestérification de leurs esters méthyliques. Cette estérification est suivie d'une quaternisation à l'aide d'un agent alkylant tel qu'un halogénure d'alkyle (méthyle ou éthyle de préférence), un sulfate de dialkyle (méthyle ou éthyle de préférence), le méthanesulfonate de méthyle, le paratoluènesulfonate de méthyle, la chlorhydrine du glycol ou du glycérol.

De tels composés sont par exemple commercialisés sous les dénominations DEHYQUART par la société HENKEL, STEPANQUAT par la société STEPAN, NOXAMIUM par la société CECA, REWOQUAT WE 18 par la société REWO-WITCO.

Quand elle contient des sels d'ammonium, la composition selon l'invention contient de préférence un mélange de sels de mono, di et triester d'ammonium quaternaire avec une majorité en poids de sels de diester.

Comme mélange de sels d'ammonium, on peut utiliser par exemple le mélange contenant 15 à 30 % en poids de méthylsulfate d'acyloxyéthyl dihydroxyéthyl méthyl ammonium, 45 à 60% de méthylsulfate de diacyloxyéthyl hydroxyéthyl méthyl ammonium et 15 à 30% de méthylsulfate de triacyloxyéthyl méthyl

ammonium, les radicaux acyles ayant de 14 à 18 atomes de carbone et provenant d'huile de palme éventuellement partiellement hydrogénée.

- 5 On peut aussi utiliser les sels d'ammonium contenant au moins une fonction ester décrits dans les brevets US-A-4874554 et US-A-4137180.

Lorsque la nanoémulsion contient un ou plusieurs lipides amphiphiles additionnels ioniques, ils sont présents dans les nanoémulsions de l'invention, de préférence, dans des concentrations allant de 0,01 à 10 % en poids par rapport au poids total
10 de la nanoémulsion et plus particulièrement de 0,2 à 1 % en poids.

La phase huileuse de la nanoémulsion selon l'invention comprend au moins une huile. Les huiles pouvant être utilisées dans les nanoémulsions de l'invention sont choisies préférentiellement dans le groupe formé par :

- 15 - les huiles d'origine animale ou végétale, formées par des esters d'acides gras et de polyols, en particulier les triglycérides liquides, par exemple les huiles de tournesol, de maïs, de soja, d'avocat, de jojoba, de courge, de pépins de raisin, de sésame, de noisette, les huiles de poisson, le tricaprocarylate de glycérol, ou les huiles végétales ou animales de formule R_9COOR_{10} dans laquelle R_9
20 représente le reste d'un acide gras supérieur comportant de 7 à 29 atomes de carbone et R_{10} représente une chaîne hydrocarbonée linéaire ou ramifiée contenant de 3 à 30 atomes de carbone, en particulier alkyle ou alkényle, par exemple, l'huile de Purcellin ou la cire liquide de jojoba ;
- 25 - des huiles essentielles naturelles ou synthétiques telles que, par exemple, les huiles d'eucalyptus, de lavandin, de lavande, de vétivier, de litsea cubeba, de citron, de santal, de romarin, de camomille, de sarriette, de noix de muscade, de cannelle, d'hysope, de carvi, d'orange, de géraniol, de cade et de bergamote ;
- les huiles de synthèse telles que l'huile de parléam, les polyoléfinés et les esters d'acides carboxyliques liquides ;
- 30 - les huiles minérales telles que l'hexadécane, l'isohexadécane et l'huile de paraffine ;
- les huiles halogénés, notamment des fluorocarbures tels que des fluoramines ~~par exemple le perfluorotributylamine, des hydrocarbures fluorés, par exemple le~~
perfluorodécahydronaphtalène, des fluoroesters et des fluoroéthers ;
- 35 - les huiles de silicone volatiles ou non volatiles.

Les polyoléfinés utilisables comme huiles de synthèse sont en particulier les poly- α -oléfinés et plus particulièrement celles de type polybutène, hydrogéné ou non, et de préférence polyisobutène, hydrogéné ou non.

40 Les esters d'acides carboxyliques liquides utilisables comme huiles de synthèse, peuvent être des esters d'acides mono-, di-, tri- ou tétra-carboxyliques. Le nombre total de carbone des esters est généralement supérieur ou égal à 10 et de préférence inférieur à 100 et plus particulièrement inférieur à 80. Ce sont
45 notamment les monoesters d'acides aliphatiques saturés ou insaturés, linéaires ou ramifiés en C_1-C_{26} et d'alcools aliphatiques saturés ou insaturés, linéaires ou ramifiés en C_1-C_{26} , le nombre total de carbone des esters étant généralement supérieur ou égal à 10. On peut également utiliser les esters d'acides di- ou tri-

carboxyliques en C4-C22 et d'alcools en C1-C22 et les esters d'acides mono-, di- ou tri-carboxyliques et d'alcools di-, tri-, tétra- ou penta-hydroxylés en C2-C26.

- 5 Parmi les esters cités ci-dessus, on préfère utiliser les palmitates d'alkyle tels que le palmitate d'éthyle, le palmitate d'isopropyle, le palmitate d'éthyl-2-héxyle, le palmitate de 2-octyldécyle ; les myristates d'alkyle tels que le myristate d'isopropyle, le myristate de butyle, le myristate de cétyle, le myristate de 2-octyldodécyle ; les stéarates d'alkyle tel que le stéarate d'hexyle, le stéarate de butyle, le stéarate d'isobutyle ; les malates d'alkyle tels que le malate de dioctyle ;
 10 les laurates d'alkyle tels que le laurate d'hexyle et le laurate de 2-hexyldécyle ; l'isononate d'isononyle ; l'octanoate de cétyle.

- 15 Les nanoémulsions conformes à l'invention comportent une quantité de phase huileuse (huile et autres corps gras hormis le lipide amphiphile) allant de préférence, de 2 à 40 % en poids par rapport au poids total de la nanoémulsion et plus particulièrement de 4 à 30 % en poids et préférentiellement de 4 à 20 % en poids.

- 20 Les nanoémulsions conformes à la présente invention peuvent contenir des solvants, notamment pour améliorer, si nécessaire, la transparence de la composition.

Ces solvants sont choisis de préférence dans le groupe formé par :

- 25 - les alcools inférieurs en C_1-C_8 tels que l'éthanol ;
 - les glycols tels que la glycérine, le propylèneglycol, le 1,3- butylèneglycol, le dipropylèneglycol, les polyéthylèneglycols comportant de 4 à 16 unités d'oxyde d'éthylène et de préférence de 8 à 12.
 - les sucres tels que le glucose, le fructose, le maltose, le lactose, le sucrose.

- 30 Ces additifs peuvent être utilisés en mélange. Lorsqu'ils sont présents dans la nanoémulsion de l'invention, ils peuvent être utilisés à des concentrations allant de préférence de 0,01 à 30 % en poids par rapport au poids total de la nanoémulsion, et mieux de 5 à 20 % en poids par rapport au poids total de la nanoémulsion. La quantité d'alcool(s) et/ou de sucre(s) va de préférence de 5 à
 35 20 % en poids par rapport au poids total de la nanoémulsion et la quantité de glycol(s) va de préférence de 5 à 15 % en poids par rapport au poids total de la nanoémulsion.

- 40 Le procédé de préparation d'une nanoémulsion telle que définie ci-dessus consiste à mélanger la phase aqueuse et la phase huileuse, sous agitation vive, à une température ambiante inférieure à 45°C, à effectuer une étape d'homogénéisation haute pression à une pression supérieure à $5 \cdot 10^7$ Pa et à ajouter le polymère utilisé selon l'invention. Selon un mode préféré de réalisation de l'invention, on effectue ensuite encore une étape d'homogénéisation haute
 45 pression à une pression supérieure à $5 \cdot 10^7$ Pa. L'homogénéisation haute pression est réalisée de préférence à une pression allant de $6 \cdot 10^7$ à $18 \cdot 10^7$ Pa. Le cisaillement va de préférence de $2 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ à $5 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$ et mieux de $1 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$ à $3 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$ (s^{-1} signifie seconde⁻¹). Un tel procédé permet de réaliser, à température

ambiante, des nanoémulsions compatibles avec des composés actifs thermosensibles, et pouvant contenir des huiles et notamment des parfums qui renferment des corps gras, sans les dénaturer.

- 5 Les nanoémulsions définies ci-dessus peuvent être utilisées dans tout domaine où ce type de composition est utile. Elles peuvent constituer notamment des compositions à usage topique et en particulier des compositions cosmétiques ou dermatologiques selon le type d'actifs et la quantité de ces actifs qu'elles comportent. Elles peuvent aussi être utilisées comme supports ophtalmiques.
- 10 Elles peuvent en outre constituer dans le domaine pharmaceutique le support d'une composition pharmaceutique qui peut être administrée par voie orale, parentérale ou transcutanée.

- 15 Une telle composition à usage topique, pharmaceutique ou ophtalmique contient un milieu physiologiquement acceptable, c'est-à-dire compatible avec la peau, les muqueuses, le cuir chevelu, les yeux et/ou les cheveux.

20 L'invention a aussi pour objet un support ophtalmique, caractérisé en ce qu'il contient une nanoémulsion telle que définie précédemment.

L'invention a aussi pour objet une composition pharmaceutique, caractérisée en ce qu'elle contient une nanoémulsion telle que définie précédemment.

- 25 Un autre objet de l'invention consiste en une composition cosmétique ou dermatologique, caractérisée en ce que qu'elle est constituée d'une nanoémulsion ou comprend une nanoémulsion telle que définie précédemment.

30 Les compositions de l'invention peuvent contenir des adjuvants et notamment des actifs hydrosolubles ou liposolubles, ayant une activité cosmétique ou dermatologique. Les actifs liposolubles sont dans les globules huileux de l'émulsion, tandis que les actifs hydrosolubles sont dans la phase aqueuse de l'émulsion. On peut citer, à titre d'exemples d'actif, les vitamines et leurs dérivés ~~telles que la vitamine E et ses esters tels que l'acétate de vitamine E, la vitamine~~

35 ~~C et ses esters, les vitamines B, la vitamine A alcool ou rétinol et ses esters tels que le palmitate de vitamine A, la vitamine A acide ou acide rétinoïque et ses dérivés, les provitamines telles que le panthénol, la niacinamide, l'ergocalciférol,~~

40 ~~les anti-oxydants, les huiles essentielles, les humectants, les filtres solaires, les agents hydratants, les protéines, les céramides et les pseudocéramides, la DHEA et ses dérivés et précurseurs biologiques. Comme adjuvants, on peut citer aussi les séquestrants, les adoucissants, les matières colorantes (pigments ou colorants) et les parfums.~~

45 Comme actifs ophtalmiques, on peut citer par exemple les agents anti-glaucome, tels que le betaxolol ; les antibiotiques tels que l'acyclovir ; les antiallergiques ; les agents anti-inflammatoires tels que l'ibuprofène et ses sels, le diclofénac et ses sels, l'indométhacine ; les agents antiviraux.

Les quantités de ces différents adjuvants sont celles classiquement utilisées dans le domaine considéré, et par exemple de 0,01 à 20 % du poids total de la composition. Ces adjuvants ainsi que leurs concentrations doivent être tels qu'ils ne modifient pas la propriété recherchée pour la composition de l'invention.

5

La nanoémulsion de l'invention peut être par exemple utilisée pour le soin, le traitement, le maquillage de la peau, du visage et/ou du cuir chevelu.

10

L'invention a donc aussi pour objet l'utilisation cosmétique de la nanoémulsion telle que définie ci-dessus pour le soin, le traitement et/ou le maquillage de la peau, du visage et/ou du cuir chevelu.

15

En outre, la nanoémulsion de l'invention peut aussi être utilisée pour le soin et/ou le traitement des cheveux. Elle permet d'obtenir un dépôt d'huile sur les cheveux, ce qui rend ceux-ci plus brillants, plus résistants au coiffage, sans toutefois les alourdir. Elle permet aussi, en prétraitement d'améliorer les effets de la coloration ou de la permanente.

20

L'invention a donc aussi pour objet l'utilisation cosmétique de la nanoémulsion telle que définie ci-dessus pour le soin et/ou le traitement des cheveux.

25

La nanoémulsion selon l'invention permet notamment une bonne hydratation de la peau, des muqueuses et/ou du cuir chevelu, et est particulièrement adaptée au traitement de la peau sèche.

30

Un autre objet de l'invention est donc un procédé cosmétique de soin et/ou d'hydratation de la peau, des muqueuses et/ou du cuir chevelu, caractérisé en ce qu'on applique sur la peau, les muqueuses et/ou le cuir chevelu une nanoémulsion telle que définie ci-dessus.

35

L'invention porte également sur l'utilisation de la nanoémulsion selon l'invention pour la fabrication d'une composition destinée au traitement de la peau sèche.

Enfin, l'invention porte aussi sur l'utilisation de la nanoémulsion selon l'invention pour la fabrication d'une composition ophtalmologique.

40

Les exemples qui suivent, permettront de mieux comprendre l'invention, sans toutefois présenter un caractère limitatif. Les quantités indiquées sont en % en poids sauf mention contraire.

Exemple 1 : Sérum transparent gélifié

45	A. Isostéarate de PEG 400	4,5	%
	Acylglutamate disodique	0,5	%
	Myristate d'isopropyle	5	%
	Stéarate d'isocétyle	10	%

- | | | | |
|----|--|------|---|
| | B. Dipropylène glycol | 10 | % |
| | Glycérine | 5 | % |
| | Eau distillée | 32,5 | % |
| 5 | | | |
| | C. Poly-oxyde d'éthylène de masse molaire
300 000 g/mole (<u>nom commercial</u> ?) | 3 | % |
| | Eau distillée | 29,5 | % |
| 10 | <u>Mode opératoire</u> : La nanoémulsion est préparée à l'homogénéiseur haute-pression à partir des phases A et B. La phase C est préparée par agitation du polymère dans l'eau à 80°C pendant 4 heures. Après refroidissement à la température ambiante, la phase C est introduite sous agitation à la défloculeuse dans la nanoémulsion. | | |

- 15 On obtient une crème ayant une turbidité de 288 NTU, une viscosité de 1,1 Pa.s (à 200s⁻¹). Cette crème est stable et s'étale bien sur la peau.

20 **Exemple 2 : Sérum transparent gélifié**

- | | | | |
|----|--------------------------------------|------|---|
| | A. Isostéarate de PEG 400 | 4,5 | % |
| | Acylglutamate disodique | 0,5 | % |
| | Myristate d'isopropyle | 5 | % |
| 25 | Stéarate d'isocétyle | 10 | % |
| | | | |
| | B. Dipropylène glycol | 10 | % |
| | Glycérine | 5 | % |
| | Eau distillée | 32,5 | % |
| 30 | | | |
| | C. Hydroxypropylguar (Jaguar HP-105) | 0,8 | % |
| | Eau distillée | 31,7 | % |

- 35 Mode opératoire : La nanoémulsion est préparée à l'homogénéiseur haute-pression à partir des phases A et B. La phase C est préparée par agitation du polymère dans l'eau à 25°C pendant 4 heures puis est introduite sous agitation à la défloculeuse dans la nanoémulsion. L'ensemble est passée à l'homogénéiseur haute-pression dans les mêmes conditions.

- 40 On obtient une composition transparente ayant une turbidité de 250 NTU, une viscosité de 0,9 Pa.s (mobile 3, à 200s⁻¹) et un pH d'environ égal à 7. Cette composition s'étale bien sur la peau et est agréable à utiliser.

45 **Exemple 3 :**

- | | | | |
|--|---------------------------|-----|---|
| | A. Isostéarate de PEG 400 | 4,5 | % |
| | Acylglutamate disodique | 0,5 | % |

	Myristate d'isopropyle	5	%
	Stéarate d'isocétyle	10	%
	B. Dipropylène glycol	10	%
5	Glycérine	5	%
	Eau distillée	44,9	%
	Conservateur	0,1	%
	C. Natrosol 250HHR	0,5	%
10	Eau distillée	19,5	%

La nanoémulsion est préparée à l'homogénéiseur haute-pression à partir des phases A et B. La phase C est préparée par agitation du polymère dans l'eau à 25°C pendant 4 heures, et elle est ensuite introduite sous agitation à la défloculeuse dans la nanoémulsion. La turbidité de la composition transparente obtenue est de 205 NTU et sa viscosité de 0,47 Pa.s (mobile 2, Vitesse de cisaillement = 200 s⁻¹).

20 Exemple comparatif :

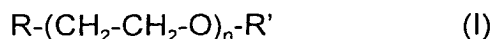
	A. Isostéarate de PEG 400	4,5	%
	Acylglutamate disodique	0,5	%
	Myristate d'isopropyle	5	%
25	Stéarate d'isocétyle	10	%
	B. Dipropylène glycol	10	%
	Glycérine	5	%
	Eau distillée	45	%
30	C. Carbopol 980	0,26	%
	Triéthanolamine	0,39	%
	Eau distillée	19,35	%

35 La nanoémulsion est préparée à partir des phases A et B à l'aide d'un homogénéisateur haute pression. La phase C est introduite sous agitation à la défloculeuse dans la nanoémulsion. La formule obtenue est blanche.

REVENDICATIONS

1. Nanoémulsion huile-dans-eau comportant une phase huileuse dispersée dans une phase aqueuse, dont les globules d'huile ont une taille moyenne en nombre inférieure à 100 nm, en ce qu'elle comprend (i) au moins un lipide amphiphile choisi parmi les lipides amphiphiles non ioniques et les lipides amphiphiles anioniques, et (ii) au moins un polymère non ionique hydrosoluble choisi parmi les homopolymères et copolymères d'oxyde d'éthylène ; les alcools polyvinyliques ; les homopolymères et copolymères de vinylpyrrolidone ; les homopolymères et copolymères de vinylcaprolactame ; les homopolymères et copolymères de polyvinylméthyléther ; les homopolymères et copolymères acryliques neutres ; les alkyl-C₁-C₂-celluloses et leurs dérivés ; les alkyl-C₁-C₃-guar ou hydroxyalkyl-C₁-C₃-guar, et en ce que le rapport pondéral de la quantité de phase huileuse sur la quantité de lipide amphiphile va de 1,2 à 10.
2. Nanoémulsion selon la revendication 1, caractérisée en ce que le rapport pondéral de la quantité de phase huileuse sur la quantité de lipide amphiphile va de 2 à 6.
3. Nanoémulsion selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que les globules d'huile ont une taille moyenne allant de 20 à 80 nm.
4. Nanoémulsion selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la présence de polymère permet d'augmenter la viscosité de la nanoémulsion d'au moins un facteur 5.
5. Nanoémulsion selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle a une turbidité allant de 60 à 400 NTU.
6. Nanoémulsion selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que les homopolymères et copolymères d'oxyde d'éthylène sont choisis parmi :

(1) les poly-oxydes d'éthylène ayant la formule (I) suivante :



dans laquelle R est choisi parmi les groupes hydroxyle, méthoxy et amine, R' est un groupe méthyl ou un hydrogène, et n est un nombre allant de 220 à 230 000 ;

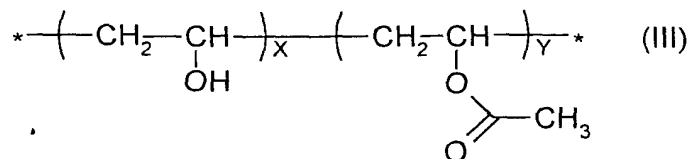
(2) les copolymères d'oxyde d'éthylène et d'un ou plusieurs monomères oxyalkylénés ayant la formule (II) suivante :



dans laquelle R et R' indépendamment l'un de l'autre sont un hydrogène ou un groupe alkyle comportant de 1 à 7 atomes de carbone, l'un au moins de R ou R' étant un groupe alkyle.

7. Nanoémulsion selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que les alcools polyvinyliques sont des composés de formule (III) suivante :

5

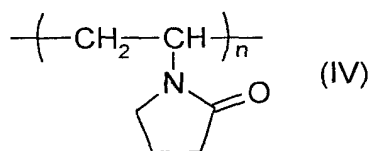


dans laquelle x est un nombre moyen exprimé en pourcentage allant de 70 à 100 ; y est un nombre moyen égal à 100 - x.

10

8. Nanoémulsion selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que les homopolymères et copolymères de vinylpyrrolidone sont choisis parmi :

- les polyvinylpyrrolidones ayant la formule (IV) suivante :



15

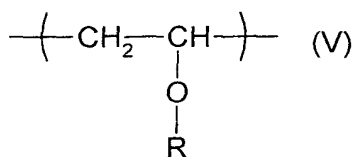
- les copolymères de vinylpyrrolidone et d'acétate de vinyle ;

- les copolymères de vinylpyrrolidone et de dérivés de vinylpyrrolidone à greffons butène ;

20

- les copolymères de vinylpyrrolidone et d'anhydride maléique ;

- les copolymères de la vinylpyrrolidone avec les polyvinylalkyléthers de formule (V) suivante :

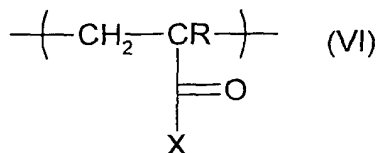


25

dans laquelle R est choisi parmi les groupes alkyles contenant de 1 à 7 atomes de carbone ;

- les copolymères de vinylpyrrolidone et de N-vinyl lactames ;

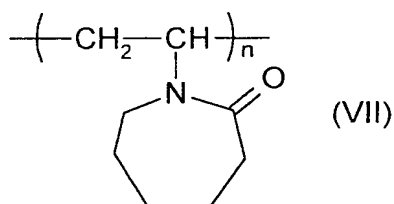
- les copolymères de la vinylpyrrolidone avec les dérivés acryliques neutres de formule (VI) suivante :



30

dans laquelle R est un hydrogène ou un groupe méthyl, et X est choisi parmi les groupes oxyde d'alkyle de type OR' où R' contient de 1 à 7 atomes de carbone ; oxyde d'alkyle hydroxylé et/ou aminé de type $OR_1(OH)_n(NR_2R_3)_m$ où n et m sont des nombres allant de 0 à 10, R₁ est un groupe alkyle contenant de 1 à 7 atomes

- 5 de carbone; R₂ et R₃ sont indépendamment l'hydrogène ou un groupe alkyle tel que la somme des atomes de carbone de R₂ et R₃ aille de 1 à 7 ; amine primaire, secondaire ou tertiaire de type NR₂R₃ où R₂ et R₃ ont la signification indiquée ci-dessus.
- 10 9. Nanoémulsion selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que les homopolymères et copolymères de vinylcaprolactame sont choisis parmi :
- les polyvinylcaprolactames qui ont la formule (VII) suivante :



15

- les copolymères de vinylcaprolactames obtenus à partir de vinylcaprolactame et d'un ou plusieurs des monomères suivants :

- acétate de vinyle ;
- 20 - N-vinyl lactame ;
- anhydride maléique ;
- vinylalkyléthers de formule (V) ;
- dérivés acryliques neutres de formule (VI).

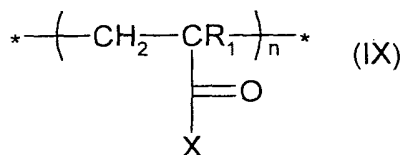
- 25 10. Nanoémulsion selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que les copolymères de polyvinylméthyléther obtenus à partir de vinylméthyléther et d'un ou plusieurs des monomères suivants :

- les vinylalkyléthers de formule (V) ;

- acétate de vinyle ;
- 30 - N-vinyl lactame ;
- anhydride maléique ;
- dérivés acryliques neutres de formule (VI).

- 35 11. Nanoémulsion selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que les homopolymères et copolymères acryliques neutres, sont choisis parmi :

- les polymères acryliques hydrosolubles neutres ayant la formule (IX) suivante :



dans laquelle R₁ est un hydrogène ou un groupe méthyl, et X est choisi parmi

(a) parmi les groupes alkylaminés de type NR₂R₃, tels que le polymère acrylique correspondant soit hydrosoluble, où R₂ et R₃ sont indépendamment un hydrogène ou un groupe alkyle tel que la somme des atomes de carbone de R₂ et R₃ aille de 1 à 7 ;

(b) parmi les groupes oxydes d'alkyle hydroxylé et/ou aminé de type OR₂(OH)_n(NR₃R₄)_m où n et m sont des nombres allant de 0 à 10, R₂ est un groupe alkyle contenant de 1 à 7 atomes de carbone; R₃ et R₄ sont indépendamment l'hydrogène ou un groupe alkyle tel que la somme des atomes de carbone de R₃ et R₄ aille de 1 à 7, ces groupes étant tels que le dérivé acrylique correspondant soit hydrosoluble.

- les copolymères d'un dérivé acrylique de formule (IX) et d'un ou plusieurs monomère(s) neutre(s) suivants :

- acétate de vinyle ;
- N-vinyl lactame ;
- anhydride maléique ;
- vinylalkyléthers de formule (V) ;
- dérivé acrylique neutre de formule (VI).

12. Nanoémulsion selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que les alkyl-C₁-C₂-celluloses et leurs dérivés neutres sont choisis parmi l'hydroxyéthylcellulose ; l'éthylhydroxyéthylcellulose ; la méthylcellulose et les methylhydroxyalkylcelluloses.

13. Nanoémulsion selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polymère est l'hydroxypropylguar.

14. Nanoémulsion selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la quantité de polymère(s) non ionique(s) hydrosoluble(s) va de 0,01 à 20 % en poids par rapport au poids total de la composition.

15. Nanoémulsion selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le lipide amphiphile non ionique est choisi parmi :

- 1/ les tensioactifs siliconés,
- 2/ les lipides amphiphiles liquides à température inférieure ou égale à 45°C choisis parmi les esters d'au moins un polyol et d'au moins un acide gras comportant au moins une chaîne alkyle en C₈-C₂₂, saturée ou non saturée, linéaire ou ramifiée,
- 3/ les esters d'acide gras et de sucre et les éthers d'alcool gras et de sucre,
- 4/ les tensioactifs solides à une température inférieure ou égale à 45°C, choisis parmi les esters gras de glycérol, les esters gras de sorbitan et les esters gras de sorbitan oxyéthylénés, les éthers gras éthoxylés et les esters gras éthoxylés,

5/ les copolymères blocs d'oxyde d'éthylène (A) et d'oxyde de propylène (B), et leurs mélanges.

- 5 16. Nanoémulsion selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la quantité de lipide amphiphile va de 0,2 à 15 % en poids par rapport au poids total de la composition.
 - 10 17. Nanoémulsion selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre au moins un lipide amphiphile ionique additionnel.
 - 15 18. Nanoémulsion selon la revendication précédente, caractérisée en ce que le lipide amphiphile ionique additionnel est présent en une quantité allant de 0,01 à 10 % en poids par rapport au poids total de la composition.
 - 20 19. Nanoémulsion selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la quantité de phase huileuse va de 2 à 40 % en poids par rapport au poids total de la composition.
 - 20 20. Composition cosmétique ou dermatologique, caractérisée en ce qu'elle est constituée d'une nanoémulsion ou comprend une nanoémulsion selon l'une quelconque des revendications précédentes.
 - 25 21. Support ophtalmique, caractérisé en ce qu'il contient une nanoémulsion selon l'une quelconque des revendications 1 à 19.
 - 30 22. Composition pharmaceutique, caractérisée en ce qu'elle contient une nanoémulsion selon l'une quelconque des revendications 1 à 19.
 - 30 23. Utilisation cosmétique de la nanoémulsion selon l'une quelconque des revendications 1 à 20, pour le soin, le traitement et/ou le maquillage de la peau, du visage et/ou du cuir chevelu.
-
- 35 24. Utilisation cosmétique de la nanoémulsion selon l'une quelconque des revendications 1 à 20, pour le soin et/ou le traitement des cheveux.
 - 40 25. Procédé cosmétique de soin et/ou d'hydratation de la peau, des muqueuses et/ou du cuir chevelu, caractérisé en ce qu'on applique sur la peau, les muqueuses et/ou le cuir chevelu, une nanoémulsion selon l'une quelconque des revendications 1 à 19 ou une composition selon la revendication 20.
 - 45 26. Utilisation de la nanoémulsion selon l'une quelconque des revendications 1 à 19, pour la fabrication d'une composition destinée au traitement de la peau sèche.
 - 45 27. Utilisation de la nanoémulsion selon l'une quelconque des revendications 1 à 19, pour la fabrication d'une composition ophtalmologique.

28. Procédé pour épaissir une nanoémulsion huile-dans-eau ayant des globules d'huile dont la taille moyenne en nombre est inférieure à 100 nm, consistant à ajouter à ladite nanoémulsion au moins un polymère non ionique hydrosoluble choisi parmi les homopolymères et copolymères d'oxyde d'éthylène ; les alcools polyvinyliques ; les homopolymères et copolymères de vinylpyrrolidone ; les homopolymères et copolymères de vinylcaprolactame ; les homopolymères et copolymères de polyvinylméthyléther ; les homopolymères et copolymères acryliques neutres ; les alkyl-C₁-C₂-celluloses et leurs dérivés ; les alkyl-C₁-C₃-guar ou hydroxyalkyl-C₁-C₃-guar.
29. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que la présence de polymère permet d'augmenter la viscosité de la nanoémulsion d'au moins un facteur 5.

Docket No.: 210578USO

OBLON, SPIVAK, MCCLELLAND, MAIER & NEUSTADT, P.C.

ATTORNEYS AT LAW

FOURTH FLOOR

1755 JEFFERSON DAVIS HIGHWAY

ARLINGTON, VIRGINIA 22202 U.S.A.

Inventor: FLORENCE L'ALLORET ET AL

Serial No.: New Appl. Filed Herewith